

Bremen, 14. Oktober 2002

Unser Zeichen: 610108 UST/rab
Durchwahl: 0421/36 35 13

Anmelder/Inhaber: DRAGOCO ... AG
Amtsaktenzeichen: Neuanmeldung

DRAGOCO Gerberding & Co. AG
Dragocostraße 1, 37603 Holzminden

5,7,7-Trimethyloctannitril

Die vorliegende Erfindung betrifft 5,7,7-Trimethyloctannitril, bestimmte Erzeugnisse mit einem Anteil an dieser Substanz (insbesondere Riechstoffkompositionen, parfümierte Artikel und Bleichmittelzusammensetzungen) sowie bestimmte Verwendungen der Substanz.

Trotz einer Vielzahl bereits vorhandener Riechstoffe besteht in der Parfümindustrie auch weiterhin ein genereller Bedarf an neuen Riechstoffen, die über Ihre primären, nämlich geruchlichen Eigenschaften hinaus zusätzliche positive Sekundäreigenschaften besitzen, wie z. B. eine höhere Stabilität unter bestimmten Anwendungsbedingungen, eine höhere Ausgiebigkeit, ein besseres Haftungsvermögen oder dergleichen.

Es ist bereits seit längerem bekannt, dass die chemische Stoffgruppe der Nitrile eine Reihe interessanter Riechstoffe umfasst. Bekannte,

"EXPRESS MAIL" LABEL NO.: 61 99498652 US
I HEREBY CERTIFY THAT THIS PAPER IS BEING DEPOSITED WITH THE UNITED STATES POSTAL SERVICE "EXPRESS MAIL" POST OFFICE TO ADDRESSEE SERVICE UNDER 37 CFR 1.10 IN AN ENVELOPE ADDRESSED TO: THE COMMISSIONER OF PATENTS, P.O. BOX 1480, ALEXANDRIA, VA 22313-1480. ON THIS DATE, THE COMMISSIONER IS HEREBY AUTHORIZED TO CHARGE ANY FEES ASSESSED HEREON AT ANY TIME TO DEPOSIT ACCOUNT 194377.

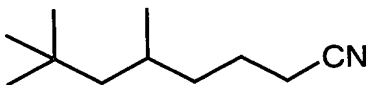
10/14/03
DATE
Signature
CERTIFICATE

kommerzielle Produkte sind Citronellylnitril, Geranylnitril und Cinnamylnitril. Eine Übersicht über Nitrile als Riechstoffe wird gegeben von Vasanti G. Yadav in *Perfumery Nitriles and Acetals: Part II, Synthesis and Characteristics of Nitriles*, *PAFAI J.* (1994), 16 (2), 29 –
5 42. Neuere Veröffentlichungen zu Nitrilen als Inhaltstoffen von Parfümen sind die Patentdokumente US 5,179,222, US 6,180,814 und US 5,521,151. Die letztgenannten Dokumente betreffen Nitrile, die neben ihrer primären geruchlichen Eigenschaft durch eine besonders hohe Stabilität in aggressiven Medien (z. B. wässrigen Lösungen mit
10 besonders hohem oder besonders niedrigem pH-Wert) gekennzeichnet sind.

Es war die primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine chemische Verbindung anzugeben, welche als Riechstoff mit ausgeprägter Iris-Note eingesetzt werden kann und auch in aggressiven Medien eine hohe
15 Stabilität besitzt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Angabe der Verbindung 5,7,7-Trimethyloctannitril. Der Begriff 5,7,7-Trimethyloctannitril umfasst dabei im Rahmen des vorliegenden Textes das R-konfigurierte Enantiomere, das S-konfigurierte Enantiomere sowie
20 (insbesondere racemische) Gemische der Enantiomeren.

Die Strukturformel des 5,7,7-Trimethyloctannitril ist nachfolgend wiedergegeben:



25 Die geruchlichen Eigenschaften des 5,7,7-Trimethyloctannitril werden beschrieben als: Iris, Vetiver, Irisbutter, holzig, wurzelig.

Die Substanz besitzt neben ihren hervorragenden geruchlichen Eigenschaften auch eine hervorragende Stabilität in aggressiven Medien, wobei hier insbesondere bleach-Systeme (Bleichmittel) zu
30 nennen sind.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäße Erfindung 5,7,7-Trimethyloctannitril in ihren Eigenschaften sogar der auch unter der Bezeichnung „Irisnitril“ bekannten Verbindung 2-Nonennitril $\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ überlegen ist. 2-Nonennitril besitzt
5 nämlich eine in der Parfümerie unerwünschte geruchliche Stärke, die es zu einem derart aufdringlichen Riechstoff macht, dass in Arctander S., „Perfume and Flavour Chemicals“, Vol. I, 1969, Nr. 2362, zu recht ausgeführt wird, dass die Hauptschwierigkeit bei der Promotion dieser Substanz als Duftstoff in ihrer enormen (geruchlichen) Stärke besteht.
10 Das erfindungsgemäße 5,7,7-Trimethyloctannitril ist hingegen weniger aufdringlich und unterscheidet sich von 2-Nonennitril auch in den geruchlichen Nebenaspekten, welche von Parfümeuren besonders geschätzt werden.

Es sei ergänzend darauf hingewiesen, dass aus der von Yadav aaO
15 gegebenen tabellarischen Übersicht über die geruchlichen Charakteristika synthetischer Nitrile, die 48 Substanzen umfasst, überhaupt nur eines, nämlich die Verbindung 3-Methyl-2-Nonennitril (Verbindung 13) als Duftstoff mit einer Irisnote bezeichnet wird.

Während Nitrile häufig einen Geruch besitzen, der dem der
20 korrespondierenden Aldehyde entspricht (vergleiche wiederum Yadav aaO) besteht eine derartige geruchliche Verwandtschaft zwischen dem erfindungsgemäßen 5,7,7-Trimethyloctannitril und seinem korrespondierenden Aldehyd nicht. Es besteht also eine geruchliche Abweichung zwischen Nitril und Aldehyd, die Yadav als „anomalous
25 odour effect“ bezeichnet hätte.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Riechstoffkompositionen sowie parfümierte Artikel, die eine sensorisch wirksame Menge an 5,7,7-Trimethyloctannitril umfassen. Parfümeure, die sich mit dem Einsatz der erfindungsgemäßen Substanz befasst haben, stellten fest, dass dieses
30 als Riechstoff eine (noch) bessere Performance als Irisnitril hat, da es im Vergleich mit Irisnitril mit weniger Einsatz mehr Leistung bringt.

Die Menge an 5,7,7-Trimethyloctannitril in einer erfindungsgemäßen Riechstoffkomposition reicht vorzugsweise aus, um die

Riechstoffkompositionen in Richtung Iris zu modifizieren und/oder zu verstärken.

Eine Riechstoffkomposition mit einer Irisnote wird erfindungsgemäß hergestellt, indem 5,7,7-Trimethyloctannitril mit üblichen weiteren Bestandteilen einer Riechstoffkomposition vermischt wird, wobei das 5,7,7-Trimethyloctannitril in einer Menge eingesetzt wird, die ausreicht, um den Geruch der Riechstoffkomposition in Richtung Iris zu modifizieren und/oder zu verstärken.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Substanz in einer Bleichmittelzusammensetzung. Eine erfindungsgemäße Bleichmittelzusammensetzung umfasst dementsprechend

- ein Bleichmittel,
- 5,7,7-Trimethyloctannitril sowie gegebenenfalls
- übliche Zusatzstoffe

wobei das 5,7,7-Trimethyloctannitril in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um den Geruch der Bleichmittelzusammensetzung in Richtung Iris zu modifizieren und/oder zu verstärken. Bevorzugt ist dabei, dass das Bleichmittel Chlor und/oder Hypochlorit umfasst.

Weitere bevorzugte Aspekte und Unterasspekte der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen sowie den beigefügten Patentansprüchen:

Beispiele:

Parfümkompositionen:

Anwendungsbeispiel für 5,7,7-Trimethyloctannitril:

25	Aldehyde C-10 1%DPG	8.00
	Aldehyde C-11 Lenic 1%DPG	6.00
	Aldehyde C-9 10%DPG	4.00
	Benzylacetate	65.00
	Brahmanol ¹⁾	10.00
30	Cinnamic alcohol	20.00
	Citronellol inaktiv	90.00
	Citronellylacetate	40.00
	Clary sage oil Russia 10%DPG	6.00
	DPG (Dipropylenglycol)	132.00
35	Dupical ²⁾ 10%DPG	3.00
	Exaltolide Total ³⁾	2.00

	Hedione ⁴⁾	8.00
	Hexenyl Acetate cis-3 10%DPG	8.00
	Hexyl cinnamic aldehyde	160.00
	Indole 10%DPG	15.00
5	Indolene 50 ⁵⁾	10.00
	Lemon Oil Italian SFUmatrice	2.00
	Lilial ⁶⁾	20.00
	Linalool Synth.	90.00
	Lyrat ⁷⁾	50.00
10	Phenylethyl Acetate	25.00
	Phenylethyl Alcohol	140.00
	Phenylethyl Isobutyrate	5.00
	Rose oxide I 1%DPG	6.00
	Sandalwood oil East India	5.00
15	Terpineol Pure	60.00
	5,7,7-Trimethyloctannitril	10.00
		<hr/> 1000.00

- 1) Handelsname der Fa. Dragoco, Holzminden, D
 20 2) Handelsname der Fa. Quest, Ashford, GB
 3),4) Handelsname der Fa. Firmenich, Genf, CH
 5),6) Handelsname der Fa. Givaudan, Zürich, CH
 7) Handelsname der Fa. IFF, New Jersey, US

25 Geruchsbeschreibung: blumig, Maiglöckchen, sehr natürlich, sehr weich, Iris

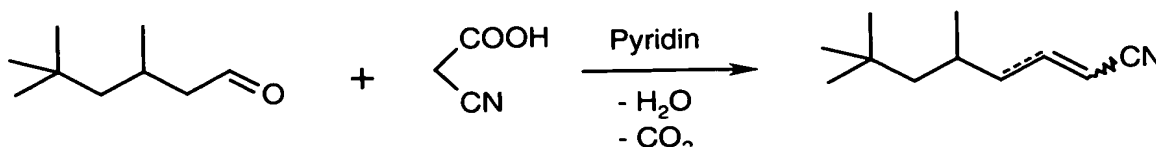
Bleichmittelzusammensetzung:

	Laurinsäure Natriumsalz (als 30%-Lsg.)	1,5
	Cocosstearyldimethylaminoxid	3,5
30	Hypochlorit (als 13%-Lsg.)	40,0
	Natriumhydroxid (als 30%-Lsg.)	2,5
	Wasser	52,4
	5,7,7-Trimethyloctannitril	0,1
		<hr/> 100,0

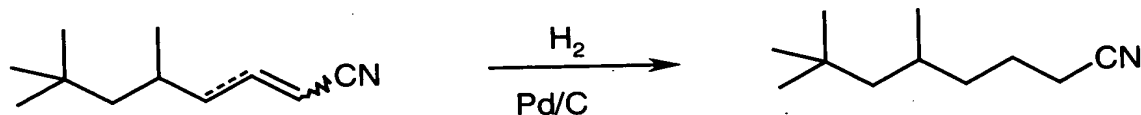
35

Herstellung:

Die Herstellung von 5,7,7-Trimethyloctannitril erfolgt in an sich bekannter Weise. So kann vorteilhaft mittels einer Knoevenagel-Reaktion zunächst aus Isononylaldehyd und Cyanessigsäure Z/E-5,7,7-Trimethyl-2(3)-octennitril
 40 hergestellt werden, das geruchlich überraschenderweise völlig anders zu charakterisieren ist als die erfindungsgemäße Verbindung, vgl. Yadov aaO, Verbindung 8.



Die anschließende Hydrierung zum gesättigten Nitril erfolgt dann vorteilhafterweise mit Pd/C:



5 **Herstellvorschrift:**

1. Stufe: Darstellung von E/Z-5,7,7-Trimethyl-2(3)-octennitril

300g Toluol, 255 g (3 mol) Cyanessigsäure und 426 g (3 mol) Isononylaldehyd werden in der angegebenen Reihenfolge vorgelegt und unter Rühren auf 55-60°C erhitzt. Dann werden ohne weiteres Erhitzen innerhalb von 15 min. 64 g
10 Pyridin zugetropft. Die Temperatur steigt auf 65°C. Anschließend wird innerhalb von 45 min. zum Sieden erhitzt und 4 h am Wasserabscheider das Reaktionswasser abgetrennt. Es wird auf 70-75°C abgekühlt und bei 70°C mit 2× 150 g Wasser, 2× 150 g 10% H₂SO₄ und 1× 150 g NaCl-Lsg. gewaschen. Anschließend wird destilliert.

15 Ausbeute an E/Z-5,7,7-Trimethyl-2(3)-octennitril (4 Isomere): 270,7 g (55%)

2. Stufe: Hydrierung zu 5,7,7-Trimethyloctannitril

270 g (1,6 mol) E/Z-5,7,7-Trimethyl-2(3)-octennitril, 1,8 l Ethanol und 3,24 g Pd/C werden 10 h bei 30°C und 40 bar unter Wasserstoff gerührt. Die
20 Vollständigkeit der Hydrierung wird mittels GC überprüft.

Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und an einer 20 cm GFKK fraktioniert.

Ausbeute: 210,1 g (77 %).

25 **Spektroskopische Daten:**

5,7,7-Trimethyloctannitril:

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, TMS= 0 ppm): δ = 0,90 (s, 9 H); 0,93 (d, 3 H, J= 6,5 Hz); 1,08 (dd, 1 H, J= 14,0 und 6,2 Hz); 1,21 (dd, J= 14,0 und 3,5 Hz, 1 H); 1,25 - 1,55 (m, 3 H); 1,55 - 1,72 (m, 2 H); 2,32 (t, 2 H, J= 7,14 Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 17,4 (t); 22,4 (q); 23,2 (t); 28,7 (d); 30,0 (3 q); 31,0 (s); 38,4 (t); 51,0 (t); 119,8 (s).

MS (m/e, %): 166 (M^+ , 0); 152 (58); 110 (13); 96 (23); 69 (13); 57 (100); 56
5 (11); 55 (13); 41 (26).

Vorstufe E/Z-5,7,7-Trimethyl-2(3)-octennitril:

MS (m/e, %):

10 **Isomer 1:** 165 (M, 0); 150 (60); 108 (20); 94 (23); 67 (40); 57 (100); 41 (38).

Isomer 2: 165 (M, 1); 150 (20); 109 (25); 94 (50); 71 (40); 57 (100); 41 (30).

15 **Isomer 3:** 165 (M, 0); 150 (20); 123 (20); 108 (20); 99 (25); 67 (30); 57 (100);
41 (30).

Isomer 4: 165 (M, 15); 150 (20); 109 (40); 94 (15); 71 (20); 57 (100); 41 (40).

IR:

20 **Isomer 1:** ν (cm^{-1}) = 2963,21; 2915,05; 1472,96; 1371,26; 1241,54.

Isomer 2: ν (cm^{-1}) = 2964,67; 2914,47; 1471,77; 1371,36.

Isomer 3: ν (cm^{-1}) = 2963,98; 2918,76; 2228,71; 1634,35; 1473,54; 1371,04;
966,55.

25 **Isomer 4:** ν (cm^{-1}) = 2964,57; 2916,06; 1472,04; 1370,03; 971,37.

Patentansprüche:

- 5 1. 5,7,7-Trimethyloctannitril
2. Riechstoffkomposition oder parfümierter Artikel, umfassend eine sensorisch wirksame Menge an 5,7,7-Trimethyloctannitril.
- 10 3. Riechstoffkomposition nach Anspruch 2, umfassend eine Menge an 5,7,7-Trimethyloctannitril, die ausreicht, um die Riechstoffkomposition in Richtung Iris zu modifizieren und/oder zu verstärken.
- 15 4. Verwendung von 5,7,7-Trimethyloctannitril als Riechstoff.
5. Verfahren zur Herstellung einer Riechstoffkomposition mit einer Irisnote, mit folgendem Schritt:
 - 20 - Vermischen von 5,7,7-Trimethyloctannitril mit üblichen Bestandteilen einer Riechstoffkomposition, wobei das 5,7,7-Trimethyloctannitril in einer Menge eingesetzt wird, die ausreicht, um den Geruch der Riechstoffkomposition in Richtung Iris zu modifizieren und/oder zu verstärken.
- 25 6. Bleichmittelzusammensetzung, umfassend
 - ein Bleichmittel,
 - 5,7,7-Trimethyloctannitril sowie gegebenenfalls
 - übliche Zusatzstoffe

wobei das 5,7,7-Trimethyloctannitril in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um den Geruch der Bleichmittelzusammensetzung in Richtung Iris zu modifizieren und/oder zu verstärken.

- 5 7. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Bleichmittel Chlor und/oder Hypochlorit umfasst.

10

15

20

25

Zusammenfassung:

- 5 Beschrieben wird die neue Substanz 5,7,7-Trimethyloctannitril sowie bestimmte Verwendungen dieser Substanz, insbesondere als Riechstoff.